

SS PN=JP 2002363285

S2 1 PN=JP 2002363285

?

T 2/5/1

2/5/1

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2005 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

07494766

SILOXANE-BASED RESIN AND METHOD FOR FORMING SEMICONDUCTOR
INTERLAYER
INSULATING FILM BY USING THE SAME

PUB. NO.: 2002-363285 [JP 2002363285 A]

PUBLISHED: December 18, 2002 (20021218)

INVENTOR(s): RYU RIRETSU

YIM JIN HEONG

JEONG HYUN DAM

KIN TEIKO

MAH SANG KOOK

NAH EUN JU

HWANG IL SUN

APPLICANT(s): SAMSUNG ELECTRONICS CO LTD

APPL. NO.: 2002-089759 [JP 200289759]

FILED: March 27, 2002 (20020327)

PRIORITY: 01 200115884 [KR 200115884], KR (Korea) Republic of,
March

27, 2001 (20010327)

01 200156798 [KR 200156798], KR (Korea) Republic of,
September 14, 2001 (20010914)

INTL CLASS: C08G-077/04; C09D-183/04; H01L-021/312; H01L-021/316
ABSTRACT

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a siloxane-based resin having a lower dielectric constant and capable of attaining improvement of characteristics such as mechanical characteristics, heat stability, resistant properties required when used as a semiconductor interlayer insulating film and provide a method for producing the same resin and a method for forming the semiconductor interlayer film by using the same resin.

SOLUTION: The siloxane-based resin is obtained by hydrolyzing, condensing and polymerizing a cyclic siloxane compound and/or a cage-like siloxane compound and one or more kinds of silane compounds in which silicon atoms are each selectively substituted with a hydrolyzable acting group at ≥ 1 sites in an organic solvent in the presence of a catalyst and water. The

method for forming the semiconductor interlayer insulating film is to
use
this siloxane-based resin.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

?

COST

12dec05 16:23:39 User014961 Session D7843.2

Sub account: S.MOORE/JAP.PATENTS

\$6.51 0.594 DialUnits File347

\$3.20 2 Type(s) in Format 5

\$3.20 2 Types

\$9.71 Estimated cost File347

\$0.26 INTERNET

\$9.97 Estimated cost this search

\$10.03 Estimated total session cost 0.799 DialUnits

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-363285

(P2002-363285A)

(43) 公開日 平成14年12月18日 (2002. 12. 18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 8 G 77/04		C 0 8 G 77/04	
C 0 9 D 183/04		C 0 9 D 183/04	
H 0 1 L 21/312		H 0 1 L 21/312	C
21/316		21/316	G

審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2002-89759 (P2002-89759)

(22) 出願日 平成14年3月27日 (2002. 3. 27)

(31) 優先権主張番号 2 0 0 1 - 0 1 5 8 8 4

(32) 優先日 平成13年3月27日 (2001. 3. 27)

(33) 優先権主張国 韓国 (K R)

(31) 優先権主張番号 2 0 0 1 - 0 5 6 7 9 8

(32) 優先日 平成13年9月14日 (2001. 9. 14)

(33) 優先権主張国 韓国 (K R)

(71) 出願人 390019839

三星電子株式会社

大韓民国京畿道水原市八達区梅灘洞416

(72) 発明者 柳 利 烈

大韓民国大田市儒城區田民洞 世宗アパート110棟304号

(72) 発明者 林 珍 亨

大韓民国大田市儒城區田民洞 世宗アパート108棟106号

(74) 代理人 100072349

弁理士 八田 幹雄 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シロキサン系樹脂およびこれを用いた半導体層間絶縁膜の形成方法

(57) 【要約】

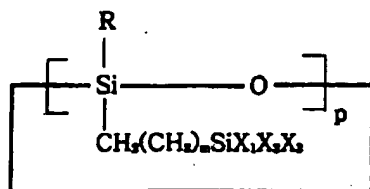
【課題】 より低い誘電性、および、半導体層間絶縁膜として使用する場合に必要な、機械的特性、熱安定性、抵抗性などの特性の向上を達成し得るシロキサン系樹脂、その製造方法、およびこれを用いた半導体層間絶縁膜の形成方法を提供する。

【解決手段】 環状シロキサン化合物および／またはケージ状シロキサン化合物と、選択的に珪素原子が加水分解可能な作用基で1ヶ所以上置換されている1種類以上のシラン化合物とを、有機溶媒中で触媒と水の存在下で、加水分解および縮合重合させてなるシロキサン系樹脂およびこれを用いた半導体層間絶縁膜の形成方法である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記化学式1：

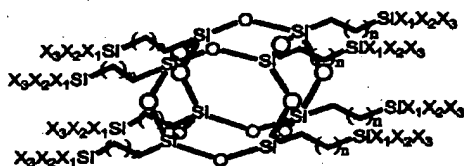
【化1】



(1)

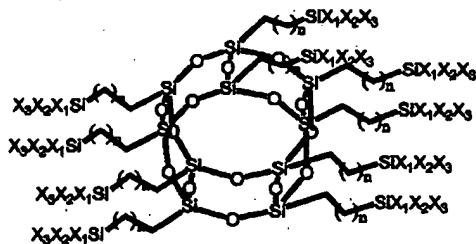
(式中、Rは水素原子、炭素数1～3のアルキル基、炭素数3～10の環状アルキル基または炭素数6～15のアリール基であり、 $X_1 \sim X_3$ はそれぞれ独立して炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基またはハロゲン原子であって、かつ少なくとも1つはアルコキシ基またはハロゲン原子であり、pは3～8の整数、mは1～10の整数である。)で示される環状シロキサン化合物、および/または、下記化学式2a～2c：

【化2】



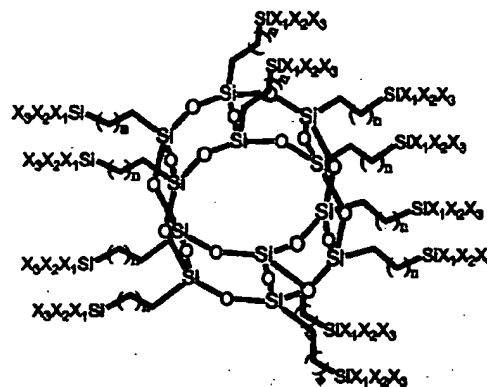
(2 a)

【化3】



(2 b)

【化4】



(2 c)

(式中、 $X_1 \sim X_3$ はそれぞれ独立して炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基またはハロゲン原子であって、かつ少なくとも1つはアルコキシ基またはハロゲン原子であり、nは1～12の整数である。)のいずれか一つで示されるケージ状シロキサン化合物と、

選択的に、珪素原子が加水分解可能な作用基で1ヶ所以上置換されている1種類以上のシラン化合物と、を、有機溶媒中で触媒と水の存在下で、加水分解および縮合重合させてなるシロキサン系樹脂。

【請求項2】 前記化学式1で示される環状シロキサン化合物と、前記化学式2a～2cのいずれか一つで示されるケージ状シロキサン化合物とを、有機溶媒中で触媒と水の存在下で、加水分解および縮合重合させてなる、請求項1に記載のシロキサン系樹脂。

【請求項3】 前記化学式1で示される環状シロキサン化合物と、

前記化学式2a～2cのいずれか一つで示されるケージ状シロキサン化合物と、下記化学式3：

【化5】



(式中、 $X_4 \sim X_7$ はそれぞれ独立して炭素数1～10のアルコキシ基またはハロゲン原子である。)で示されるシラン化合物、および/または、下記化学式4：

【化6】



(式中、R'は水素原子、炭素数1～3のアルキル基、炭素数3～10の環状アルキル基または炭素数6～15のアリール基であり、 $X_8 \sim X_{10}$ はそれぞれ独立して炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基またはハロゲン原子であって、かつ少なくとも1つはアルコキシ基またはハロゲン原子である。)で示されるシラン化合物と、を、有機溶媒中で触媒と水の存在下で、加水分解および縮合重合させてなる、請求項1に記載のシロキサン系樹脂。

【請求項4】 前記化学式1で示される環状シロキサン

化合物と、

前記化学式3で示されるシラン化合物、および/または、前記化学式4で示されるシラン化合物と、

を、有機溶媒中で触媒と水の存在下で、加水分解および縮合重合させてなる、請求項3に記載のシロキサン系樹脂。

【請求項5】 前記化学式2a~2cのいずれか一つで示されるケージ状シロキサン化合物と、

前記化学式3で示されるシラン化合物、および/または、前記化学式4で示されるシラン化合物と、を、有機

溶媒中で触媒と水の存在下で、加水分解および縮合重合させてなる、請求項3に記載のシロキサン系樹脂。

【請求項6】 前記有機溶媒は、芳香族炭化水素溶媒、脂肪族炭化水素溶媒、ケトン系溶媒、エーテル系溶媒、アセテート系溶媒、アルコール系溶媒、シリコン系溶媒、またはこれらの混合物である、請求項1~5のいずれか一項に記載のシロキサン系樹脂。

【請求項7】 前記触媒は、塩酸、硝酸、ベンゼンスルホン酸、蔞酸、蟻酸、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、トリエチルアミン、重炭酸ナトリウム、ヒリジン、またはこれらの混合物である、請求項1~6のいずれか一項に記載のシロキサン系樹脂。

【請求項8】 前記触媒は、重合される前記化合物1モルに対して、0.00001モル~10モルの比率で添加される、請求項1~7のいずれか一項に記載のシロキサン系樹脂。

【請求項9】 前記水は、重合される前記化合物1モルに対して、0.1モル~1000モルの比率で添加される、請求項1~8のいずれか一項に記載のシロキサン系樹脂。

【請求項10】 前記加水分解および縮合重合は、0~200℃で、0.1~100時間行われる、請求項1~9のいずれか一項に記載のシロキサン系樹脂。

【請求項11】 式： $\text{Si}-\text{OR}^*$ および/または $\text{Si}-\text{R}^*$ で示される部分の全モル中、式： $\text{Si}-\text{OR}^*$ (式中、 R^* は水素原子、炭素数1~3のアルキル基、炭素数3~10の環状アルキル基または炭素数6~15のアリール基である。) で示される部分の含有量が、5モル%以上である、請求項1~10のいずれか一項に記載のシロキサン系樹脂。

【請求項12】 重量平均分子量が3,000~500,000である、請求項1~11のいずれか一項に記載のシロキサン系樹脂。

【請求項13】 請求項1~12のいずれか一項に記載のシロキサン系樹脂を有機溶媒に溶解させてなる樹脂溶液を、シリコン基板上にコーティングし樹脂膜を得る段階と、該樹脂膜を熱硬化させる段階とを含む、半導体層間絶縁膜の形成方法。

【請求項14】 シロキサン系樹脂を溶解させるための前記有機溶媒は、脂肪族炭化水素溶媒、芳香族炭化水素

溶媒、ケトン系溶媒、エーテル系溶媒、アセテート系溶媒、アルコール系溶媒、アミド系溶媒、シリコン系溶媒、またはこれらの混合物である、請求項13に記載の形成方法。

【請求項15】 前記樹脂溶液中の前記シロキサン系樹脂の含有量が0.1~80質量%である、請求項13または14に記載の形成方法。

【請求項16】 前記樹脂溶液は、気孔形成物質をさらに含み、前記シロキサン系樹脂と前記気孔形成物質との質量比が99:1~30:70である、請求項13~15のいずれか一項に記載の形成方法。

【請求項17】 前記気孔形成物質は、シクロデキストリン、ポリカプロラクトン、またはこれらの誘導体である、請求項16に記載の形成方法。

【請求項18】 前記樹脂溶液中の前記シロキサン系樹脂および前記気孔形成物質の含有量が0.1~80質量%である、請求項16または17に記載の形成方法。

【請求項19】 前記熱硬化させる段階は、150~600℃で、1~150分間行われる、請求項13~18のいずれか一項に記載の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、シロキサン系樹脂およびこれを用いた半導体層間絶縁膜の形成方法に関し、より詳細には、シロキサン化合物を加水分解および縮合重合させてなるシロキサン系樹脂およびこれを用いた半導体層間絶縁膜の形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、半導体の集積度の増加に伴って、素子の性能は配線速度によって左右されるので、配線における抵抗と容量とを小さくする必要がある。そのためには、層間絶縁膜の蓄積容量を低めなければならない。これに関し、米国特許第3,615,272号、第4,399,266号および第4,999,397号では、半導体層間絶縁膜の形成のために、既存の化学気相蒸着法(CVD)で使用されていた誘電率4.00の SiO_2 の代わりに、SOD(Spin On Deposition)が可能な誘電率2.5~3.1程度のポリシルセスキオキサンを使用した例を開示している。ポリシルセスキオキサンとは様々な構造を有する一連のネットワーク状ポリシロキサンの総称である。この場合、ポリシルセスキオキサンの優れた平坦化特性によってスピンコーティング法を適用できる、という利点がある。

【0003】 このようなポリシルセスキオキサンおよびその製造方法は、当該技術分野において既に公知である。例えば、米国特許第3,615,272号には、ベンゼンスルホン酸水和物からなる加水分解媒介物中で、トリクロロシランを加水分解して樹脂を形成した後、その樹脂を水または硫酸で洗浄することにより、実質的に完全縮合されたポリシルセスキオキサン樹脂を製造する

方法が開示されている。また、米国特許第5,010,159号には、アリルスルホン酸水和物からなる加水分解媒介物中で、ヒドロシランを加水分解して樹脂を形成した後、その樹脂を中和剤と接触させる段階を含む、ポリシルセスキオキサン樹脂の製造方法が開示されている。一方、米国特許第6,232,424号には、単量体として、テトラアルコキシシラン、オルガノシランまたはオルガノトリアルコキシシランを用い、水と触媒を用いて加水分解および縮合反応させてなるシリコン樹脂組成物、およびその製造方法が開示されている。当該シリコン樹脂組成物は、溶液安定性および溶解性に優れている。また、米国特許第6,000,339号には、アルコキシシラン、フッ素含有アルコキシシランおよびアルキルアルコキシシランから選択された単量体と、チタンまたはジルコニウムアルコキシド化合物とを、水および触媒を用いて反応させてなるシリカ系化合物が開示されている。当該シリカ系化合物は、酸素プラズマに対する抵抗性および物性を改善し、厚い薄膜を形成することができる。さらに、米国特許第5,853,808号には、薄膜中の SiO_2 の含有量を高めるために、オルガノシランの β 位に他の元素または反応性基が置換された化合物を用いて生成したシロキサン化合物、シルセスキオキサン系ポリマーおよびこれを用いた薄膜組成物が開示されている。

【0004】しかしながら、上述したような従来のポリシルセスキオキサン樹脂は、高集積度半導体層間絶縁膜の誘電性を低めるには不十分である。従って、より低い誘電性を達成することができ、加えて半導体層間絶縁膜として使用する場合に必要な機械的特性、熱安定性、抵抗性などの特性の向上も実現し得る新しいシロキサン系樹脂の開発が求められている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、より低い誘電性、および、半導体層間絶縁膜として使用する場合に必要な、機械的特性、熱安定性、抵抗性などの特性の向上を達成し得るシロキサン系樹脂を提供することである。

【0006】さらに本発明の目的は、前記シロキサン系樹脂を用いたことを特徴とする半導体層間絶縁膜の形成方法を提供することである。

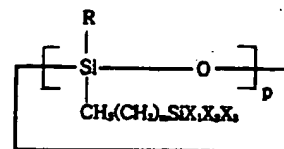
【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、環状シロキサン化合物および/またはケージ状シロキサン化合物と、選択的に珪素原子が加水分解可能な作用基で1ヶ所以上置換されている1種類以上のシラン化合物とを、有機溶媒中で触媒と水の存在下で、加水分解および縮合重合させることによって、機械的特性、熱安定性、抵抗性などの特性が改善されたシロキサン系樹脂が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】従って本発明は、下記化学式1：

【0009】

【化7】

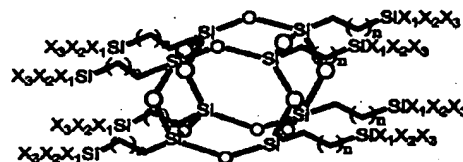


(1)

【0010】(式中、Rは水素原子、炭素数1～3のアルキル基、炭素数3～10の環状アルキル基または炭素数6～15のアリール基であり、 $X_1 \sim X_3$ はそれぞれ独立して炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基またはハロゲン原子であって、かつ少なくとも1つはアルコキシ基またはハロゲン原子であり、pは3～8の整数、mは1～10の整数である。)で示される環状シロキサン化合物、および/または、下記化学式2a～2c：

【0011】

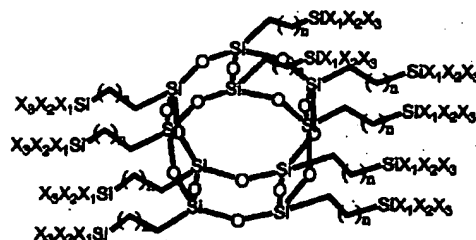
【化8】



(2a)

【0012】

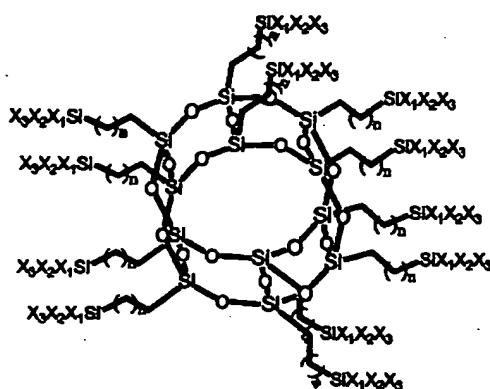
【化9】



(2b)

【0013】

【化10】



(2c)

【0014】(式中、 $X_1 \sim X_3$ はそれぞれ独立して炭素数1~3のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基またはハロゲン原子であって、かつ少なくとも1つはアルコキシ基またはハロゲン原子であり、 n は1~12の整数である。)のいずれか一つで示されるケージ状シロキサン化合物と、選択的に、珪素原子が加水分解可能な作用基で1ヶ所以上置換されている1種類以上のシラン化合物とを、有機溶媒中で触媒と水の存在下で、加水分解および縮合重合させてなるシロキサン系樹脂である。

【0015】さらに本発明は、前記化学式1で示される環状シロキサン化合物と、前記化学式2a~2cのいずれか一つで示されるケージ状シロキサン化合物とを、有機溶媒中で触媒と水の存在下で、加水分解および縮合重合させてなる、前記シロキサン系樹脂である。

【0016】前記化学式1で示される環状シロキサン化合物と、前記化学式2a~2cのいずれか一つで示されるケージ状シロキサン化合物と、下記化学式3:

【0017】

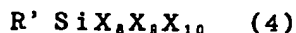
【化11】



【0018】(式中、 $X_4 \sim X_7$ はそれぞれ独立して炭素数1~10のアルコキシ基またはハロゲン原子である。)で示されるシラン化合物、および/または、下記化学式4:

【0019】

【化12】



【0020】(式中、 R' は水素原子、炭素数1~3のアルキル基、炭素数3~10の環状アルキル基または炭素数6~15のアリール基であり、 $X_8 \sim X_{10}$ はそれぞれ独立して炭素数1~3のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基またはハロゲン原子であって、かつ少なくとも1つはアルコキシ基またはハロゲン原子である。)で示されるシラン化合物とを、有機溶媒中で触媒と水の存在下で、加水分解および縮合重合させてなる、前記シロキサン系樹脂である。

【0021】さらに本発明は、前記化学式1で示される環状シロキサン化合物と、前記化学式3で示されるシラン化合物、および/または、前記化学式4で示されるシラン化合物とを、有機溶媒中で触媒と水の存在下で、加水分解および縮合重合させてなる、前記シロキサン系樹脂である。

【0022】さらに本発明は、前記化学式2a~2cのいずれか一つで示されるケージ状シロキサン化合物と、前記化学式3で示されるシラン化合物、および/または、前記化学式4で示されるシラン化合物とを、有機溶媒中で触媒と水の存在下で、加水分解および縮合重合させてなる、前記シロキサン系樹脂である。

【0023】さらに本発明は、前記有機溶媒は、芳香族炭化水素溶媒、脂肪族炭化水素溶媒、ケトン系溶媒、エーテル系溶媒、アセテート系溶媒、アルコール系溶媒、シリコン系溶媒、またはこれらの混合物である、前記シロキサン系樹脂である。

【0024】さらに本発明は、前記触媒は、塩酸、硝酸、ベンゼンスルホン酸、硫酸、蟻酸、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、トリエチルアミン、重炭酸ナトリウム、ピリジン、またはこれらの混合物である、前記シロキサン系樹脂である。

【0025】さらに本発明は、前記触媒は、重合される前記化合物1モルに対して、0.00001モル~10モルの比率で添加される、前記シロキサン系樹脂である。

【0026】さらに本発明は、前記水は、重合される前記化合物1モルに対して、0.1モル~1000モルの比率で添加される、前記シロキサン系樹脂である。

【0027】さらに本発明は、前記加水分解および縮合重合は、0~200℃で、0.1~100時間行われ、前記シロキサン系樹脂である。

【0028】さらに本発明は、式: $\text{Si}-\text{OR}''$ および/または $\text{Si}-\text{R}''$ で示される部分の全モル中、式: $\text{Si}-\text{OR}''$ (式中、 R'' は水素原子、炭素数1~3のアルキル基、炭素数3~10の環状アルキル基または炭素数6~15のアリール基である。)で示される部分の含有量が、5モル%以上である、前記シロキサン系樹脂である。

【0029】さらに本発明は、重量平均分子量が3,000~500,000である、前記シロキサン系樹脂である。

【0030】さらに本発明は、前記シロキサン系樹脂を有機溶媒に溶解させてなる樹脂溶液を、シリコン基板上にコーティングし樹脂膜を得る段階と、該樹脂膜を熱硬化させる段階とを含む、半導体層間絶縁膜の形成方法である。

【0031】さらに本発明は、シロキサン系樹脂を溶解させるための前記有機溶媒は、脂肪族炭化水素溶媒、芳香族炭化水素溶媒、ケトン系溶媒、エーテル系溶媒、ア

セテート系溶媒、アルコール系溶媒、アミド系溶媒、シリコン系溶媒、またはこれらの混合物である、前記形成方法である。

【0032】さらに本発明は、前記樹脂溶液中の前記シロキサン系樹脂の含有量が0.1～80質量%である、前記形成方法である。

【0033】さらに本発明は、前記樹脂溶液は、気孔形成物質をさらに含み、前記シロキサン系樹脂と前記気孔形成物質との質量比が99:1～30:70である、前記形成方法である。

【0034】さらに本発明は、前記気孔形成物質は、シクロデキストリン、ポリカプロラクトン、またはこれらの誘導体である、前記形成方法である。

【0035】さらに本発明は、前記樹脂溶液中の前記シロキサン系樹脂および前記気孔形成物質の含有量が0.1～80質量%である、前記形成方法である。

【0036】さらに本発明は、前記熱硬化させる段階は、150～600℃で、1～150分間行われる、前記形成方法である。

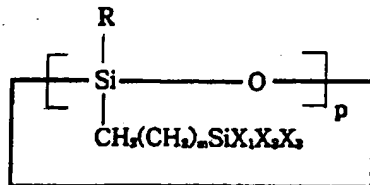
【0037】

【発明の実施の形態】以下、本発明のシロキサン系樹脂についてより詳細に説明する。

【0038】本発明は、下記化学式1：

【0039】

【化13】

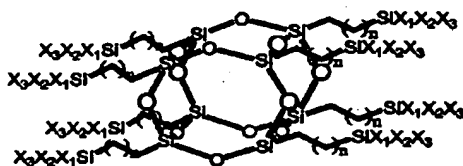


(1)

【0040】で示される環状シロキサン化合物、および/または、下記化学式2a～2c：

【0041】

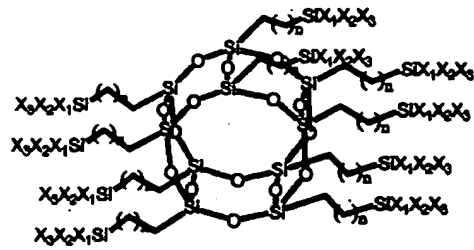
【化14】



(2a)

【0042】

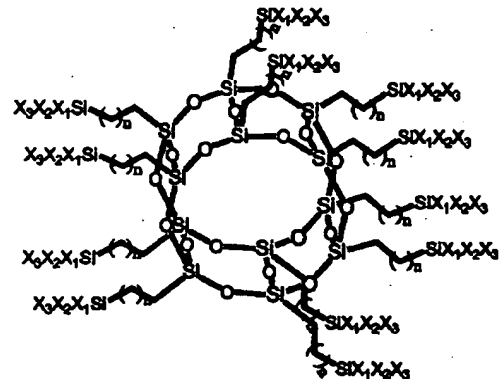
【化15】



(2b)

【0043】

【化16】



(2c)

【0044】のいずれか一つで示されるケージ状シロキサン化合物を、有機溶媒中で触媒と水の存在下で、加水分解および縮合重合させてなるシロキサン系樹脂である。

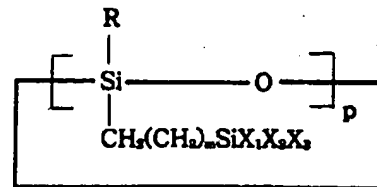
【0045】さらに本発明は、前記シロキサン化合物に加えて、珪素原子が加水分解可能な作用基で1ヶ所以上置換されている1種類以上のシラン化合物を、有機溶媒中で触媒と水の存在下で、加水分解および縮合重合させてなるシロキサン系樹脂である。

【0046】まず本発明に係るシロキサン化合物について説明する。

【0047】本発明に係るシロキサン化合物として用いられる環状シロキサン化合物は、下記化学式1：

【0048】

【化17】



(1)

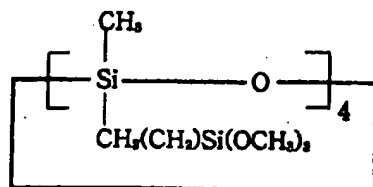
【0049】で示される。当該環状シロキサン化合物

は、酸素原子と珪素原子とが交互に連結した環状構造を有し、末端に加水分解可能な1以上の作用基を有する有機基 ($X_1 \sim X_3$) を有する構造である。

【0050】前記化学式1中、Rは水素原子、炭素数1～3のアルキル基、炭素数3～10の環状アルキル基または炭素数6～15のアリール基である。

【0051】Rにおける前記炭素数1～3のアルキル基としては、好ましくはメチル、エチル、プロピル、イソプロピルが挙げられる。前記炭素数3～10の環状アルキル基としては、好ましくはシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロデシルなどが挙げられる。前記炭素数6～15のアリール基としては、好ましくはフェニル、トリル、キシリル、ビフェニル、ナフチルなどが挙げられる。Rとして、上記した中でも特にメチルが好ましい。

【0052】前記化学式1中、 $X_1 \sim X_3$ はそれぞれ独立して炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基またはハロゲン原子であって、かつ少なくとも1つはアルコキシ基またはハロゲン原子である。



化合物 (A)

【0057】前記環状シロキサン化合物は、特に制限されるものではなく一般的な公知方法により製造することができるが、例えば、白金、白金化合物または白金錯体などの金属触媒を用いた加水分解反応によって製造する方法が挙げられる。

【0058】以下、前記環状シロキサン化合物の製造方法の一例を簡単に説明する。まず、所定の構造を有する環状シロキサン前駆体、前記シロキサン前駆体に置換させるハロゲン化シラン化合物、および、金属触媒等を、溶媒に溶解する。これらの原料化合物はそれぞれ他の溶媒に溶解させてから混合してもよい。次に、所定温度に調節し、適切な時間反応させ、減圧下で揮発性物質を除去する。ここにベンタンなどの溶媒を加え、攪拌した後、濾過して溶液を得、さらにその溶液から減圧下で溶媒を除去してハロゲン化環状シロキサン化合物を得る。当該環状シロキサン化合物をさらに溶媒で希釈し、トリエチルアミンなどの脱ハロゲン化剤を添加する。次に、所定温度に調節し、アルコールを徐々に加えた後、適切な時間反応させた後、濾過し、減圧下で揮発性物質を除去する。なお該アルコールは、例えば珪素原子にメトキシ基を置換させたい場合にはメタノールを、エトキシ基を置換させたい場合にはエタノールを用いることが好ま

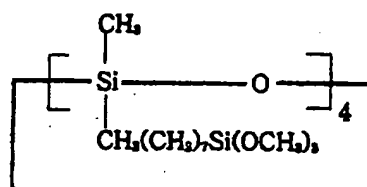
【0053】 $X_1 \sim X_3$ における前記炭素数1～3のアルキル基としては、好ましくはメチル、エチル、プロピル、イソプロピルが挙げられる。前記炭素数1～10のアルコキシ基としては、好ましくはメトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペントキシなどが挙げられる。前記ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられる。 $X_1 \sim X_3$ として、上記したなかでも特に、メチル、メトキシが好ましく、詳細には、 $X_1 \sim X_3$ がメトキシであることがより好ましい。

【0054】前記化学式1中、pは3～8、最も好ましくは4であり、mは1～10、最も好ましくは1または7の整数である。

【0055】前記化学式1で示される環状シロキサン化合物として具体的には、以下のような構造の化合物 (A) および (B) が挙げられ、本発明において好ましく用いられる。

【0056】

【化18】



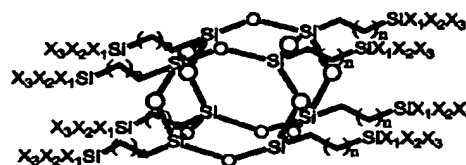
化合物 (B)

しい。ここに溶媒を加え、攪拌した後、濾過し、減圧下で揮発性物質を除去し、前記化学式1で示される環状シロキサン化合物を得る。もちろん、この方法以外にも様々な方法が選択可能であり、特に限定されない。

【0059】本発明に係るシロキサン化合物として用いられるケージ状シロキサン化合物は、下記化学式2a～2c:

【0060】

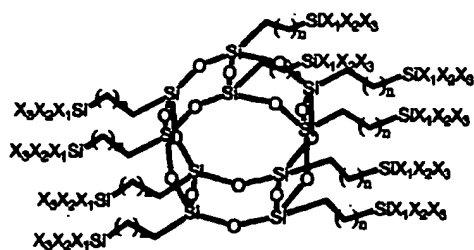
【化19】



(2a)

【0061】

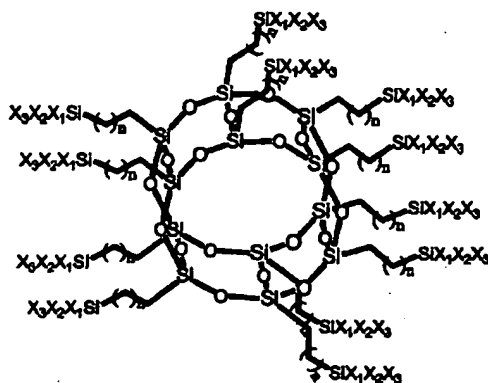
【化20】



(2b)

【0062】

【化21】



(2c)

【0063】のいずれか一つの構造を有する。当該ケージ状シロキサン化合物は、環内および環間で、酸素原子と珪素原子とが交互に連結した環状構造を有し、末端に加水分解可能な1以上の作用基($X_1 \sim X_3$)を有する有

機基を有する構造である。

【0064】前記化学式2a~2c中、 $X_1 \sim X_3$ はそれぞれ独立して炭素数1~3のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基またはハロゲン原子であって、かつ少なくとも1つはアルコキシ基またはハロゲン原子である。なお、前記化学式1における $X_1 \sim X_3$ と、前記化学式2a~2cにおける $X_1 \sim X_3$ とは、同一である必要はなく、それぞれ独立して選択されるものとする。

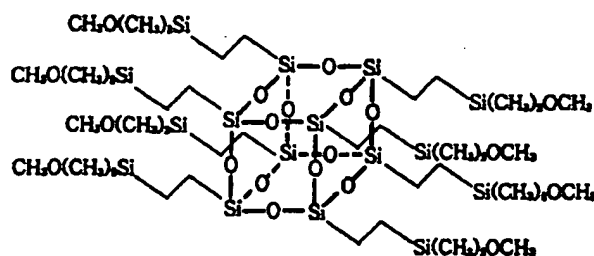
【0065】 $X_1 \sim X_3$ において前記炭素数1~3のアルキル基としては、好ましくはメチル、エチル、プロピル、イソプロピルが挙げられる。前記炭素数1~10のアルコキシ基としては、好ましくはメトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペントキシなどが挙げられる。前記ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられる。 $X_1 \sim X_3$ として、上記した中でも特に、メチル、メトキシが好ましく、詳細には、 X_1 がメトキシであり、 X_2 および X_3 がメチルであるもの、 X_1 がメチルであり、 X_2 および X_3 がメトキシであるもの、 $X_1 \sim X_3$ がメトキシであるもの、がより好ましい。

【0066】前記化学式2a~2c中、 n は1~12であり、最も好ましくは1である。

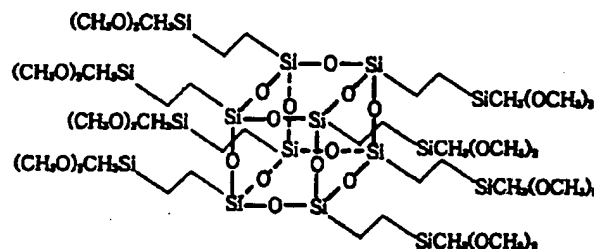
【0067】前記化学式2a~2cで示されるケージ状シロキサン化合物として具体的には、以下のような構造の化合物(C)~(E)が挙げられ、本発明において好ましく用いられる。

【0068】

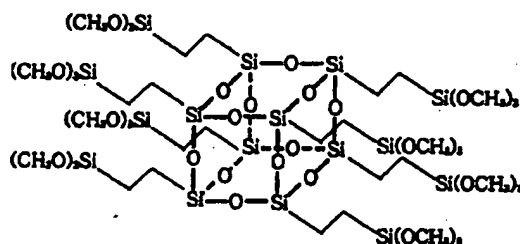
【化22】



化合物 (C)



化合物 (D)



化合物 (E)

【0069】前記化学式2a~2cで示されるケージ状シロキサン化合物は、末端の作用基としてハロゲン原子を有する市販のシロキサン化合物をそのまま使用してもよく、または、必要に応じて末端のハロゲン原子を所望のアルキル基またはアルコキシ基で置換して使用してもよい。このような置換反応は、当該技術分野において公知の方法を適宜使用すればよく、特に限定されない。例えば、末端のハロゲン原子をアルコキシ基で変換する場合には、ハロゲン化シロキサン化合物と、アルコールと、トリエチルアミンなどの脱ハロゲン化水素剤とを共に反応させることにより、容易に達成することができる。

【0070】以下、前記ケージ状シロキサン化合物の製造方法の一例を簡単に説明する。まず所望のケージ構造を有するシルセスキオキサンなどのハロゲン化シロキサン化合物を、溶媒で希釈し、トリエチルアミンなどの脱ハロゲン化水素剤を添加する。次に、所定温度でアルコールを徐々に加える。なお該アルコールは、例えば珪素原子にメトキシ基を置換させたい場合にはメタノールを、エトキシ基を置換させたい場合にはエタノールを用いることが好ましい。所定時間反応させ、濾過し、減圧下で揮発性物質を除去する。ここに溶媒を加え、攪拌し

た後、濾過して溶液を得、さらにその溶液から減圧下で溶媒を除去し、前記化学式2a~2cで示されるケージ状シロキサン化合物を得る。もちろん、この方法以外にも様々な方法が選択可能であり、特に限定されない。

【0071】次に本発明に係るシラン化合物について説明する。

【0072】本発明に係るシラン化合物は、珪素原子が加水分解可能な作用基で1ヶ所以上置換されているシラン化合物であり、選択的に前述した本発明に係るシロキサン化合物に加えて用いられるものである。

【0073】当該シラン化合物としては、下記化学式3:

【0074】
【化23】



【0075】で示されるシラン化合物、および/または、下記化学式4:

【0076】
【化24】



【0077】で示されるシラン化合物であることが好ま

しい。

【0078】まず前記化学式3で示されるシラン化合物について説明する。前記化学式3で示されるシラン化合物は、珪素原子に、 $X_4 \sim X_7$ で示される加水分解可能な作用基が4つ置換された構造である。

【0079】前記化学式3において、 $X_4 \sim X_7$ はそれぞれ独立して炭素数1～10のアルコキシ基またはハロゲン原子である。

【0080】 $X_4 \sim X_7$ において、炭素数1～10のアルコキシ基としては、好ましくはメトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、*sec*-ブトキシ、*tert*-ブトキシ、*n*-ペンチルオキシ、イソペンチルオキシ、*n*-ヘキシルオキシ、イソヘキシルオキシ、*n*-ヘプチルオキシ、イソヘプチルオキシ、*n*-オクチルオキシ、イソオクチルオキシ、*n*-ノニルオキシ、イソノニルオキシ、*n*-デシルオキシ、イソデシルオキシなどが挙げられる。前記ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられる。 $X_4 \sim X_7$ として、上記したなかでも、より好ましくはエトキシ、メトキシ、*n*-ブトキシ、*n*-プロポキシ、塩素原子、臭素原子、フッ素原子であり、最も好ましくはメトキシである。

【0081】前記化学式3で示されるシラン化合物の具体的な例としては、テトラ*n*-ブトキシシラン、テトラ*n*-プロポキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラクロロシラン、テトラブモシラン、テトラフルオロシラン、トリエトキシクロロシラン、トリメトキシクロロシランなどが挙げられ、これらはいずれも本発明において好ましく使用できる。前記化学式3で示されるシラン化合物として特に好ましくはテトラメトキシシランである。

【0082】続いて前記化学式4で示されるシラン化合物について説明する。前記化学式4で示されるシラン化合物は、珪素原子に加水分解可能な作用基が1つ以上置換された構造である。

【0083】前記化学式4において、 R' は水素原子、炭素数1～3のアルキル基、炭素数3～10の環状アルキル基または炭素数6～15のアリール基であり、 $X_8 \sim X_{10}$ はそれぞれ独立して炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基またはハロゲン原子であって、かつ少なくとも1つはアルコキシ基またはハロゲン原子である。

【0084】 R' における前記炭素数1～3のアルキル基としては、好ましくはメチル、エチル、プロピル、イソプロピルが挙げられ、特にメチルが好ましい。前記炭素数3～10の環状アルキル基としては、好ましくはシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロデシルなどが挙げられる。前記炭素数6～15のアリール基としては、好ましくはフェニル、トリ

ル、キシリル、ビフェニル、ナフチルなどが挙げられる。 R' として、上記した中でもより好ましくはフェニル、メチルであり、最も好ましくはメチルである。

【0085】 $X_8 \sim X_{10}$ における前記炭素数1～3のアルキル基としては、好ましくはメチル、エチル、プロピル、イソプロピルが挙げられ、特にメチルが好ましい。前記炭素数1～10のアルコキシ基としては、好ましくは好ましくはメトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、*sec*-ブトキシ、*tert*-ブトキシ、*n*-ペンチルオキシ、イソペンチルオキシ、*n*-ヘキシルオキシ、イソヘキシルオキシ、*n*-ヘプチルオキシ、イソヘプチルオキシ、*n*-オクチルオキシ、イソオクチルオキシ、*n*-ノニルオキシ、イソノニルオキシ、*n*-デシルオキシ、イソデシルオキシなどが挙げられる。前記前記ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられる。上記した中でも特にメチル、エトキシ、メトキシ、*n*-プロポキシ、塩素原子、フッ素原子、臭素原子が好ましく、最も好ましくはメチル、メトキシである。

【0086】前記化学式4で示されるシラン化合物の具体的な例としては、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリ*n*-プロポキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリクロロシラン、フェニルトリフルオロシラン、メチルトリクロロシラン、メチルトリブモシラン、メチルトリフルオロシラン、トリエトキシシラン、トリメトキシシラン、トリクロロシラン、トリフルオロシランなどが挙げられ、これらはいずれも本発明において好ましく使用できる。特に好ましくはメチルトリメトキシシランである。

【0087】本発明に係るシラン化合物として、上記化学式3または4で示されるシラン化合物は、いずれかを単独で用いてもよいし、両方を用いてもよい。

【0088】以下、本発明のシロキサン系樹脂における前記シロキサン化合物および前記シラン化合物の好ましい組み合わせを例を挙げて説明する。

【0089】第一に、前記化学式1で示される環状シロキサン化合物と、前記化学式2a～2cで示されるケージ状シロキサン化合物と、の組み合わせが好ましい。

【0090】当該組み合わせにおいて、前記化学式1の環状シロキサン化合物と、前記化学式2のケージ状シロキサン化合物とのモル比は、好ましくは0.1:99.9～99.9:0.1であり、より好ましくは5:95～50:50である。モル比がこの範囲であれば、機械的特性、熱安定性、抵抗性などの特性が改善されたシロキサン系樹脂を得ることができる。

【0091】当該実施形態において製造されるシロキサン系樹脂の好ましい例は、前述した化合物(A)～(E)とで具体的に表すと、化合物(A)と化合物(C)からなるシロキサン系樹脂、化合物(A)と化

物(D)からなるシロキサン系樹脂、化合物(A)と化合物(E)からなるシロキサン系樹脂、化合物(B)と化合物(D)からなるシロキサン系樹脂であり、いずれも機械的特性、熱安定性、抵抗性などの特性が改善されたシロキサン系樹脂であるため好ましい。

【0092】第二に、前記化学式1で示される環状シロキサン化合物と、前記化学式3および/または前記化学式4で示されるシラン化合物と、の組み合わせが好ましい。

【0093】当該組み合わせにおいて、前記化学式3で示されるシラン化合物を用いることがより好ましい。この場合、前記化学式1で示される環状シロキサン化合物と、前記化学式3で示されるシラン化合物とのモル比は、好ましくは99.9:0.1~0.1:99.9、より好ましくは95.5~50:50である。モル比がこの範囲であれば、機械的特性、熱安定性、抵抗性などの特性が改善されたシロキサン系樹脂を得ることができる。

【0094】また当該組み合わせにおいて、前記化学式3および4で示されるシラン化合物を両方用いることも好ましい。この場合、前記化学式1で示される環状シロキサン化合物、前記化学式3および化学式4で示されるシラン化合物のモル比は、前記化学式1のシロキサン化合物は1~98モル%、前記化学式3で示されるシラン化合物は1~98モル%、前記化学式4で示される化合物は1~98モル%であることが好ましい。モル比がこの範囲であれば、機械的特性、熱安定性、抵抗性などの特性が改善されたシロキサン系樹脂を得ることができる。

【0095】当該実施形態において製造されるシロキサン系樹脂の好ましい例は、上記同様にして表すと、化合物(A)とテトラメトキシシランとからなるシロキサン系樹脂、および、化合物(A)とテトラメトキシシランとメチルトリメトキシシランとからなるシロキサン系樹脂であり、いずれも機械的特性、熱安定性、抵抗性などの特性が改善されたシロキサン系樹脂であるため好ましい。

【0096】第三に、前記化学式2a~2cで示されるケージ状シロキサン化合物と、前記化学式3で示されるシラン化合物および/または下記化学式4で示されるシラン化合物と、の組み合わせが好ましい。

【0097】当該組み合わせにおいて、前記化学式4で示されるシラン化合物を用いることがより好ましい。この場合、前記化学式2a~2cで示されるケージ状シロキサン化合物と、前記化学式4のシラン化合物とのモル比は、好ましくは0.1:99.9~99.9:0.1、より好ましくは5:95~50:50である。モル比がこの範囲であれば、機械的特性、熱安定性、抵抗性などの特性が改善されたシロキサン系樹脂を得ることができる。

【0098】また当該組み合わせにおいて、前記化学式

3および4で示されるシラン化合物を両方用いることも好ましい。この場合、前記化学式2a~2cで示されるシロキサン化合物、前記化学式3および4で示されるシラン化合物のモル比は、前記化学式2で示される化合物は1~98モル%、前記化学式3で示される化合物は1~98モル%、前記化学式4で示される化合物は1~98モル%であることが好ましい。モル比がこの範囲であれば、機械的特性、熱安定性、抵抗性などの特性が改善されたシロキサン系樹脂を得ることができる。

【0099】当該実施形態において製造されるシロキサン系樹脂の好ましい例は、上記同様にして表すと、化合物(C)とメチルトリメトキシシランとからなるシロキサン系樹脂、および、化合物(D)とメチルトリメトキシシランとからなるシロキサン系樹脂であり、いずれも機械的特性、熱安定性、抵抗性などの特性が改善されたシロキサン系樹脂であるため好ましい。

【0100】第四に、前記化学式1で示される環状シロキサン化合物と、前記化学式2a~2cで示されるケージ状シロキサン化合物と、前記化学式3および/または前記化学式4で示されるシラン化合物と、の組み合わせが好ましい。

【0101】当該組み合わせにおいて、前記化学式3または前記化学式4で示されるシラン化合物のいずれか一方のみが用いられる場合、各化合物のモル比は、化学式1の環状シロキサン化合物は1~98モル%、化学式2のケージ状シロキサン化合物は1~98モル%、化学式3または化学式4のシロキサン化合物は1~98モル%の範囲であることが好ましい。モル比がこの範囲であれば、機械的特性、熱安定性、抵抗性などの特性が改善されたシロキサン系樹脂を得ることができる。

【0102】当該組み合わせにおいて、前記化学式3および前記化学式4で示されるシラン化合物両方が用いられる場合、各化合物のモル比は、化学式1の環状シロキサン化合物は1~97モル%、化学式2のケージ状シロキサン化合物は1~97モル%、化学式3のシロキサン化合物は1~97モル%、化学式4のシロキサン化合物は1~97モル%の範囲であることが好ましい。モル比がこの範囲であれば、機械的特性、熱安定性、抵抗性などの特性が改善されたシロキサン系樹脂を得ることができる。

【0103】当該実施形態において製造されるシロキサン系樹脂の好ましい例は、上記同様にして表すと、化合物(A)と化合物(C)とテトラメトキシシランとからなるシロキサン系樹脂、化合物(A)と化合物(C)とテトラメトキシシランとメチルトリメトキシシランとからなるシロキサン系樹脂であり、いずれも機械的特性、熱安定性、抵抗性などの特性が改善されたシロキサン系樹脂であるため好ましい。

【0104】次に、本発明のシロキサン系樹脂を製造する際に用いられる、前記化合物を溶解する有機溶媒、触

媒および水について説明する。

【0105】前記有機溶媒としては、どのようなものでも使用可能であり特に限定されないが、好ましくは、芳香族炭化水素溶媒、脂肪族炭化水素溶媒、ケトン系溶媒、エーテル系溶媒、アセテート系溶媒、アルコール系溶媒、シリコン系溶媒、またはこれらの混合物であり、より好ましくはテトラヒドロフランである。

【0106】前記触媒は、本発明に係る加水分解または縮合重合反応を促進するのに用いられるものである。前記触媒としては、上記反応を促進し得るものであればよく、特に制限されないが、好ましくは、塩酸、硝酸、ベンゼンスルホン酸、リン酸、蟻酸、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、トリエチルアミン、重炭酸ナトリウム、ピリジン、またはこれらの混合物であり、なかでも塩酸がより好ましい。

【0107】前記触媒は、重合される化合物（前記化学式1、化学式2、化学式3または化学式4で示されるシロキサン化合物およびシラン化合物を含む）1モルに対して、0.00001モル～10モルの比率で添加されることが好ましい。即ち、触媒と重合される化合物とのモル比は0.00001:1～10:1の範囲内であることが好ましい。前記触媒の比率が前記化合物に対して0.00001モル未満の場合、添加効果が低くなる恐れがあり、一方で10モルを超過する場合、添加量に見合った効果が得られない恐れがある。

【0108】前記水は、本発明のシロキサン系樹脂を得るために加水分解反応中に使用されるものである。前記水は、好ましくは脱イオン水のような不純物が少ない水が用いられる。

【0109】前記水は、重合される化合物（前記化学式1、化学式2、化学式3または化学式4で示されるシロキサン化合物およびシラン化合物を含む）1モルに対して0.1モル～1000モルの比率で添加されることが好ましい。即ち、水と重合される化合物とのモル比は0.1:1～1000:1の範囲に属することが良い。水の量が重合される化合物1モルに対して0.1モル未満の場合、加水分解反応が不十分になる恐れがあり、一方で1000モルを超過する場合、重合される化合物の濃度が低くなりシロキサン系樹脂の生成量が減少する恐れがある。

$$\text{Si-OR}^* \text{含有量(モル\%)} = \frac{\text{Area}(\text{Si-OR}^*)}{\text{Area}(\text{Si-OR}^*) + \text{Area}(\text{Si-R}^*)} \times 100$$

【0115】このような本発明のシロキサン系樹脂は、半導体層間絶縁膜のマトリクス前駆体として好ましく使用されることができる。

【0116】以下、本発明のシロキサン系樹脂を用いた半導体層間絶縁膜の形成方法について詳細に説明する。

【0117】本発明の半導体層間絶縁膜の形成方法は、(1)前記シロキサン系樹脂を有機溶媒に溶解させてなる樹脂溶液を、シリコン基板上にコーティングし樹脂膜を得る段階と、(2)該樹脂膜を熱硬化させる段階と、

【0110】前記加水分解反応および縮合重合反応は、好ましくは0～200℃、より好ましくは50～110℃で、好ましくは0.1～100時間、より好ましくは3～48時間行われる。前記反応が0℃未満の場合、反応が遅くなる恐れがあり、一方、200℃を超過する場合、縮合重合反応の制御が困難になる恐れがある。また、前記反応が0.1時間未満の場合、反応が不十分になる恐れがあり、一方、100時間を超過する場合、反応時間が長いためにコスト面で不利益が生じる恐れがある。

【0111】このように製造された本発明のシロキサン系樹脂の重量平均分子量は、好ましくは3,000～500,000、より好ましくは3,000～100,000である。当該重量平均分子量が3,000未満の場合、本発明のシロキサン系樹脂を用いてなる樹脂薄膜において要求される機械的特性が得られない恐れがあり、一方、500,000を超過を超過するものは合成し難い。

【0112】また、本発明のシロキサン系樹脂は、その分子内に、Si-OR^{*} および/または Si-R^{*}（式中、R^{*}は水素原子、炭素数1～3のアルキル基、炭素数3～10の環状アルキル基または炭素数6～15のアリール基である。）で示される末端基を有する。本発明において、前記Si-OR^{*} および/または Si-R^{*} で示される末端基の全モル中、Si-OR^{*} で示される末端基の含有量が、5モル%以上であることが好ましい。Si-OR^{*} で示される部分の含有量が5モル%未満の場合、結果生じるシロキサン系樹脂において要求される機械的特性が得られない恐れがある。

【0113】なお、前記Si-OR^{*} の含有量（モル%）は、核磁気共鳴分析器での分析値をもとに構造に含まれるSi-OR^{*} およびSi-R^{*} の合計含有量を求め、以下の計算式を用いて算出することができる。なお、Si-OR^{*} およびSi-R^{*} が複数種存在する場合は、まずそれぞれの含有量を求め、Si-OR^{*} で示されるものの含有量の合計値をSi-OR^{*} の含有量とする。

【0114】

【数1】

を含む。

【0118】以下に(1)段階について説明する。

【0119】まず、上述した本発明のシロキサン系樹脂を所定量計り取り、反応容器に入れ、有機溶媒に溶かし樹脂溶液を調製し、該樹脂溶液を基板上にコーティングして樹脂膜を得る。該樹脂膜がコーティングされた基板を、窒素等の不活性ガス雰囲気中、ホットプレート等の熱源上でソフトベーキングを行い、有機溶剤を十分除去する。該ソフトベーキングは、一回行っただけでもよい。

が、溶媒をより完全に除去するために、条件を変えて多段階行ってもよい。次に基板を、真空雰囲気、400～420℃まで昇温し、その温度で所定時間熱硬化して本発明の半導体層間絶縁膜を得ることができる。

【0120】(1)段階で用いられる前記有機溶媒は、本発明のシロキサン系樹脂を溶解し得るものであれば従来周知の有機溶媒が使用できるが、好ましくは、脂肪族炭化水素溶媒、芳香族炭化水素溶媒、ケトン系溶媒、エーテル系溶媒、アセテート系溶媒、アルコール系溶媒、アミド系溶媒、シリコン系溶媒、またはこれらの混合物である。脂肪族炭化水素溶媒とは、例えばn-ヘキサン、n-ペンタン、石油エーテル、石油ベンジンなどであり；芳香族炭化水素溶媒とは、例えばアニソール、メシチレン、キシレン、トルエンなどであり；ケトン系溶媒とは、例えばメチルイソブチルケトン、1-メチル-2-ピロリジノン、シクロヘキサノン、アセトンなどであり；エーテル系溶媒とは、例えばテトラヒドロフラン、イソプロピルエーテル、ジエチルエーテルなどであり；アセテート系溶媒とは、例えばエチルアセテート、ブチルアセテートまたはプロピレングリコールメチルエーテルアセテートなどであり；アルコール系溶媒とは、例えばイソプロピルアルコール、ブチルアルコール、オクチルアルコールなどであり；アミド系溶媒とは、例えばジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミドなどであり、シリコン系溶媒とは、重合度が低い液状の有機珪素化合物の重合体であり、従来周知のシリコン系溶剤が使用できる。以上述べた中でも特に、メチルイソブチルケトンまたはプロピレングリコールメチルエーテルアセテートが好ましい。これら有機溶媒は、単独で用いてもよいが、複数種を混合して用いてもよい。

【0121】前記樹脂溶液中、本発明のシロキサン系樹脂は、基板に本発明のシロキサン系樹脂を塗布するのに適する程度に存在していればよく、特に限定されないが、具体的には、前記シロキサン系樹脂の含有量は、前記樹脂溶液中、好ましくは0.1～80質量%、より好ましくは5～40質量%である。該濃度が0.1質量%未満の場合、樹脂成分の濃度が低すぎて成膜しにくくなる恐れがあり、一方で80質量%を超過すると、樹脂溶液の粘度が高くなりすぎ基板に塗布しにくくなる恐れがある。なお、前記樹脂溶液中に、前記シロキサン系樹脂以外の固形成分を含む場合は、前記シロキサン系樹脂とその固形成分との合計量が、上記同様の理由で、好ましくは0.1～80質量%、より好ましくは5～40質量%となるように有機溶媒と混合される。

【0122】前記樹脂溶液は、さらに気孔形成物質をさらに含ませて誘電率を低下させることができる。気孔形成物質は、一般的にはポロゼン(porogen)とも称される。このような気孔形成物質は、前記樹脂溶液中に、気孔形成を促進し得る適量で含まれていればよく、気孔形成物質の種類により様々であるため特に限定されない

が、一般的にいえば、本発明のシロキサン系樹脂と気孔形成物質との混合質量比は、好ましくは99:1～30:70、より好ましくは90:10～50:50の範囲である。ここで該混合質量比が99:1～30:70の範囲をはずれる場合、気孔形成物質の効果が低くなる恐れがあるかまたは添加量に見合った効果が得られない恐れがある。

【0123】前記気孔形成物質としては、前記樹脂溶液を硬化してなる膜中に気孔を形成し得るような物質であればよく、例えば分子内の空間に別の分子が入り込んだ包接型クラスターを形成し得るような物質などが挙げられる。このような気孔形成物質として、 α -、 β -または γ -デキストリンなどのシクロデキストリン、ポリカプロラクトン、またはこれらの誘導体が好ましい。

【0124】前記シクロデキストリンとしては、韓国特許出願第2001-15883号公報に開示されたシクロデキストリンおよびその誘導体が好ましく、具体的には、ヘキサキス(2, 3, 6-トリ-O-メチル)- α -シクロデキストリン、ヘプタキス(2, 3, 6-トリ-O-メチル)- β -シクロデキストリン、オクタキス(2, 3, 6-トリ-O-メチル)- γ -シクロデキストリン、ヘキサキス(2, 3, 6-トリ-O-アセチル)- α -シクロデキストリン、ヘプタキス(2, 3, 6-トリ-O-アセチル)- β -シクロデキストリン、オクタキス(2, 3, 6-トリ-O-アセチル)- γ -シクロデキストリン、ヘプタキス(2, 3, 6-トリ-O-プロパノイル)- β -シクロデキストリン、ヘプタキス(2, 3, 6-トリ-O-ブタノイル)- β -シクロデキストリン、ヘプタキス(2, 3, 6-トリ-O-ペンタノイル)- β -シクロデキストリン、ヘキサキス(2, 3, 6-トリ-O-ベンゾイル)- α -シクロデキストリン、ヘプタキス(2, 3, 6-トリ-O-ベンゾイル)- β -シクロデキストリン、オクタキス(2, 3, 6-トリ-O-ベンゾイル)- γ -シクロデキストリン、ヘキサキス(6-O-トシル)- α -シクロデキストリン、ヘキサキス(6-O-アミノ-6-デオキシ)- α -シクロデキストリン、ヘプタキス(6-O-アミノ-6-デオキシ)- β -シクロデキストリン、ビス(6-O-アジド-6-デオキシ)- β -シクロデキストリン、ヘキサキス(2, 3-O-アセチル-6-O-プロモ-6-デオキシ)- α -シクロデキストリン、ヘプタキス(2, 3-O-アセチル-6-O-プロモ-6-デオキシ)- β -シクロデキストリン、モノ(2-O-ホスホリル)- α -シクロデキストリン、モノ(2-O-ホスホリル)- β -シクロデキストリン、ヘキサキス(6-デオキシ-6-(1-イミダゾリル))- α -シクロデキストリン、モノ(2, (3)-O-(カルボキシルメチル))- α -シクロデキストリン、ヘプタキス(2, 3, 6-トリ-O-トリメチルシリル)- β -シクロデキストリン、ヘプタキス(2, 3, 6-トリ-O-ジメチルシリル)

- β -シクロデキストリンなどを挙げるができる。
なかでも特に、ヘプタキス(2,3,6-トリ-O-メチル)- β -シクロデキストリンが気孔形成能が高いため好ましい。また、前記カプロラクトンとしては、米国特許第6,114,458号に開示されたポリカプロラクトンおよびその誘導体が好ましい。

【0125】前記シロキサン系樹脂および前記気孔形成物質の含有量は、上述のシロキサン系樹脂の含有量の説明においても述べたとおり、前記樹脂溶液中の好ましくは0.1~80質量%である。該濃度が0.1質量%未満の場合、樹脂成分の濃度が低すぎて成膜しにくくなる恐れがあり、一方で80質量%を超過すると、樹脂溶液の粘度が高くなりすぎ基板に塗布しにくくなる恐れがある。

【0126】このように製造された本発明のシロキサン系樹脂を含む樹脂溶液を基板に塗布するための方法は、スピンコーティング、ディップコーティング、スプレーコーティング、フローコーティング、スクリーン印刷など、当業界周知の方法が挙げられ、特に制限されない。最も好ましい塗布方法はスピンコーティングである。特に、スピンコーティングを行う場合、スピンの速度は1000~5000rpmの範囲内で調節することが好ましい。この範囲において、前記樹脂溶液を均一な膜にすることができる。また本発明において基板はシリコン基板が用いられているが、半導体層間絶縁膜の製造に使用しうる他の基板、例えば、ガラス基板、サファイア基板など当業界周知の基板においても同様に用いることができる。

【0127】塗布が完了した後、基板上的コーティング膜から有機溶媒を蒸発させることによって、シロキサン系樹脂からなる樹脂膜が基板上に形成される。ここで有機溶媒の蒸発方法としては、樹脂膜が形成された基板を周囲環境に露出させるような単純空気乾燥法、または、後述する(2)段階における硬化工程の初期段階で真空を適用するかまたは100℃程度で弱く加熱する方法、などを使用することができる。

【0128】次に(2)段階について説明する。

【0129】前記(1)段階で得られた基板上的樹脂膜を、好ましくは150~600℃、より好ましくは200~450℃で、好ましくは1~150分間、熱硬化する。このようにすることによって、亀裂のない不溶性被膜を形成することができる。亀裂のない被膜とは、1000倍率の光学顕微鏡で観察したとき、肉眼で見える任意の亀裂が観察されない被膜のことをいい、不溶性被膜とは前記樹脂溶液の製造に使用された有機溶媒に実質的に溶解されない被膜のことをいう。

【0130】上述した本発明の方法によって製造された本発明のシロキサン系樹脂からなる樹脂膜は、3.0以下の誘電率、好ましくは2.0~2.7の誘電率を有する。本発明においては、汎用の誘電率測定器(例えば、

HgCVメーター(SSM 490i CV system, 固相測定)など)によって測定された値を、予め薄膜の厚さおよび誘電率とがわかっている基準物質(例:熱酸化シリコンオキシド)と比較することによって得られた誘電率を用いることとする。このように低い誘電率を有する樹脂膜は、半導体層間絶縁膜として非常に有用である。

【0131】

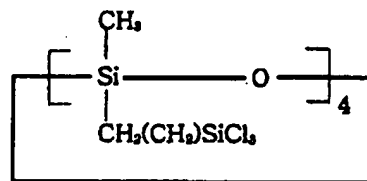
【実施例】以下、実施例によって本発明をより詳細に説明する。これらの実施例は本発明を説明するための例示にすぎず、本発明を制限するものではない。

【0132】製造例1:環状シロキサン化合物の合成 製造例1-1:化合物(A)の合成

2,4,6,8-テトラメチル-2,4,6,8-テトラビニルシクロテトラシロキサン29.014mmol(10.0g)と、キシレン溶液に溶解させた白金(0)-1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体0.164gとを、反応容器であるフラスコに投入した後、ジエチルエーテル300mlを入れて希釈した。次に、反応容器の内部温度を-78℃に低め、トリクロロシラン127.66mmol(17.29g)を徐々に加えた後、反応容器の内部温度を徐々に常温まで昇温させた。その後、常温で20時間反応を行わせ、0.1Torr程度の減圧下で揮発性物質を除去した。ここにペンタン100mlを加え、1時間攪拌した後、セライトを介して濾過して溶液を得、さらにその溶液から0.1Torr程度の減圧下でペンタンを除去して下記構造を有する液状化合物を得た。

【0133】

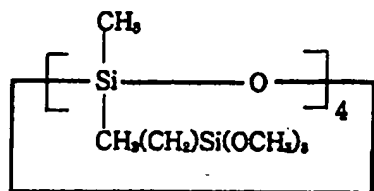
【化25】



【0134】前記液状化合物11.28mmol(10.0g)をテトラヒドロフラン500mlで希釈し、トリエチルアミン136.71mmol(13.83g)を添加した。次に、反応温度を-78℃に低め、メタノール136.71mmol(4.38g)を徐々に加えた後、反応温度を徐々に常温まで昇温させた。常温で15時間反応させた後、セライトを介して濾過し、0.1Torr程度の減圧下で揮発性物質を除去した。ここにペンタン100mlを加え、1時間攪拌した後、セライトを介して濾過して無色の澄んだ溶液を得、さらにその溶液から0.1Torr程度の減圧下でペンタンを除去し、下記構造を有する化合物(A)を得た。

【0135】

【化26】



化合物 (A)

【0136】前記化合物 (A) を CDCl_3 に溶解させ、NMR で解析した。その結果は以下に示す通りであった。

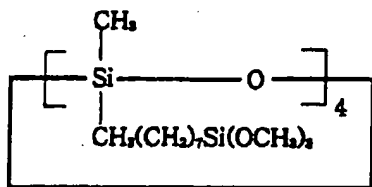
【0137】 ^1H -NMR (300MHz) : δ 0. 09 (s, 12H, $4 \times -\text{CH}_3$), 0. 52~0. 64 (m, 16H, $4 \times -\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 3. 58 (s, 36H, $4 \times -[\text{OCH}_3]_3$)。

【0138】製造例1-2: 化合物 (B) の合成

2, 4, 6, 8-テトラメチルシクロテトラシロキサン 8. 32mmol (2. 0g) と、キシレン溶液溶解させた白金 (0) -1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン化合物 0. 034g とを、反応器であるフラスコに投入した後、トルエン 100ml を入れて希釈した。次に、トリメトキシ (7-オクテン-1-イル) シラン 33. 36mmol (7. 75g) を徐々に加えた後、反応温度を徐々に 75°C まで昇温させた。その後、36時間反応させた後、0. 1Torr 程度の減圧下で揮発性物質を除去した。ここにペンタン 100ml を加え、1時間攪拌した後、セライトを介して濾過して溶液を得、さらにその溶液から 0. 1Torr 程度の減圧下でペンタンを除去して下記構造を有する化合物 (B) を取得した。

【0139】

【化27】



化合物 (B)

【0140】前記化合物 (B) を CDCl_3 に溶解させ、NMR で解析した。その結果は以下に示す通りであった。

【0141】 ^1H -NMR (300MHz) : δ 0. 11 (s, 12H, $4 \times -\text{CH}_3$), 0. 48~0. 53 (m, 8H, $4 \times -\text{CH}_2-$), 0. 86~0. 90 (m, 8H, $4 \times -\text{CH}_2-$), 1. 15~1. 71 (m, 48H, $4 \times -[\text{CH}_2]_6$), 3. 58 (s, 36H, $4 \times -[\text{OCH}_3]_3$)。

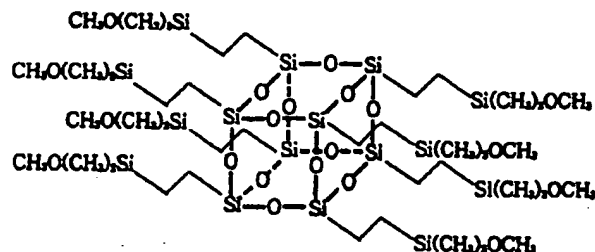
【0142】製造例2: ケージ状シロキサン化合物の合成

製造例2-1: 化合物 (C) の合成

オクタ (クロロシリルエチル) -POSS (POSS = Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane) 7. 194mmol (10. 0g) を、テトラヒドロフラン 500ml で希釈し、トリエチルアミン 63. 310mmol (6. 41g) を添加した。次に、反応温度を -78°C に低め、メタノール 63. 310mmol (2. 03g) を徐々に加えた後、反応温度を徐々に常温まで昇温させた。その後、常温で 20時間反応させた後、セライトを介して濾過し、0. 1Torr 程度の減圧下で揮発性物質を除去した。ここにペンタン 100ml を加え、1時間攪拌した後、セライトを介して濾過して無色の澄んだ溶液を得、さらにその溶液から 0. 1Torr 程度の減圧下でペンタンを除去し、下記構造を有する化合物 (C) を取得した。

【0143】

【化28】



化合物 (C)

【0144】前記化合物 (C) を CDCl_3 に溶解させ、NMR で解析した。その結果は以下に示す通りであった。

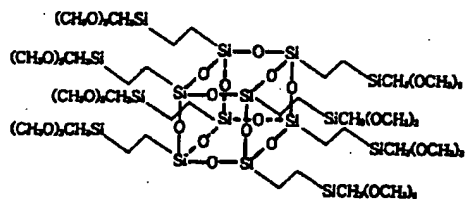
【0145】 ^1H -NMR (300 MHz) : δ 0.11 (s, 48H, $8 \times -[\text{CH}_3]_2$), 0.54~0.68 (m, 32H, $8 \times -\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 3.43 (s, 24H, $8 \times -\text{OCH}_3$)。

【0146】製造例 2-2 : 化合物 (D) の合成

オクタ (ジクロロシリルエチル) -POSS 6.438 mmol (10.0 g) を、テトラヒドロフラン 500 ml で希釈し、トリエチルアミン 113.306 mmol (11.47 g) を添加した。次に、反応温度を -78°C に低め、メタノール 113.306 mmol (3.63 g) を徐々に加えた後、反応温度を徐々に常温まで昇温させた。常温で 20 時間反応させた後、セライトを介して濾過し、0.1 Torr 程度の減圧下で揮発性物質を除去した。ここにペンタン 100 ml を加え、1 時間攪拌した後、セライトを介して濾過して無色の澄んだ溶液を得、さらにその溶液から 0.1 Torr 程度の減圧下でペンタンを除去し、下記構造を有する化合物 (D) を取得した。

【0147】

【化 29】



化合物 (D)

【0148】前記化合物 (D) を CDCl_3 に溶解させ、NMR で解析した。その結果は以下に示す通りであった。

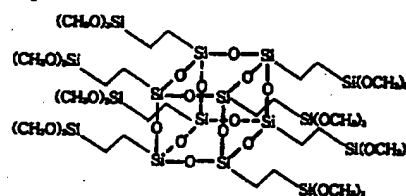
【0149】 ^1H -NMR (300 MHz) : δ 0.12 (s, 24H, $8 \times -\text{CH}_3$), 0.56~0.70 (m, 32H, $8 \times -\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 3.46 (s, 48H, $8 \times -[\text{OCH}_3]_2$)。

【0150】製造例 2-3 : 化合物 (E) の合成

オクタ (トリクロロシリルエチル) -POSS 2.913 mmol (5.0 g) をテトラヒドロフラン 500 ml で希釈し、トリエチルアミン 76.893 mmol (7.78 g) を添加した。次に、反応温度を -78°C に低め、メタノール 76.893 mmol (2.464 g) を徐々に加えた後、反応温度を徐々に常温まで昇温させた。常温で 20 時間反応させた後、セライトを介して濾過し、0.1 Torr 程度の減圧下で揮発性物質を除去した。ここにペンタン 100 ml を加え、1 時間攪拌した後、セライトを介して濾過して無色の澄んだ溶液を得、さらにその溶液から 0.1 Torr 程度の減圧下でペンタンを除去し、下記構造を有する化合物 (E) を取得した。

【0151】

【化 30】



化合物 (E)

【0152】前記化合物 (E) を CDCl_3 に溶解させ、NMR で解析した。その結果は以下に示す通りであった。

【0153】 ^1H -NMR (300 MHz) : δ 0.66~0.69 (m, 32H, $8 \times -\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 3.58 (s, 72H, $8 \times -[\text{OCH}_3]_3$)。

【0154】実施例 1 : シロキサン系樹脂の合成

実施例 1-1 : 環状シロキサン化合物とケージ状シロキサン化合物を用いたシロキサン系樹脂の合成

下記表 1 に示す分量で、環状シロキサン化合物と、ケージ状シロキサン化合物とをそれぞれ定量した後、テトラヒドロフラン 45 ml で希釈し、フラスコに投入し、フラスコの内部温度を -78°C まで低めた。 -78°C で塩酸と脱イオン水とを徐々に添加した後、温度を 70°C に徐々に昇温させた。その後、 70°C で反応を 16 時間行わせた。反応溶液を分別漏斗に移した後、ジエチルエー

テル90mlを添加し、水50mlで3回洗浄した後、減圧下で揮発性物質を除去して白色粉末状の重合体を得た。前記重合体を少量のアセトンに溶解させ、その溶液を気孔0.2 μ mのシリンジフィルタで濾過して微細な粉末およびその他の異物を除去し、澄んだ溶液部分のみを取った後、水を徐々に加えた。この際、生成された黄色粉末と溶液部分（アセトンと水との混合溶液）を分離

した後、0～5℃で0.1 Torrの減圧下で粉末を乾燥させ、シロキサン系樹脂を分取した。それぞれの樹脂合成に使用された化合物、触媒、水および得られたシロキサン系樹脂の収量は下記表1の通りである。

【0155】

【表1】

樹脂	重合される化合物		塩酸 (mmol)	脱イオン水 (mmol)	収量 (g)
	ケージ状シロキサン化合物	環状シロキサン化合物			
(a)	化合物(C) 13.294 mmol	化合物(A) 1.476 mmol	1.713	670.96	6.15
(b)	化合物(D) 12.142 mmol	化合物(A) 1.349 mmol	1.673	557.56	6.04
(c)	化合物(D) 12.136 mmol	化合物(B) 1.349 mmol	1.673	557.56	5.17
(d)	化合物(E) 11.183 mmol	化合物(A) 1.242 mmol	1.640	546.70	4.11

【0156】実施例1-2：環状シロキサン化合物、ケージ状シロキサン化合物および化学式3で示されるシラン化合物を用いたシロキサン系樹脂の合成

下記表2に示すように、環状シロキサン化合物、ケージ状シロキサン化合物、および、前記化学式3で示されるシラン化合物であるテトラメトキシシランを、それぞれ定量し、テトラヒドロフラン50mlで希釈してフラスコに投入し、フラスコの内部温度を-78℃まで低めた。-78℃で塩酸と脱イオン水とを徐々に添加した後、温度を60℃に徐々に昇温させた。その後、60℃で16時間反応させた。反応溶液を分別漏斗に移した後、ジエチルエーテル150mlを添加し、水50mlで3回洗浄した後、減圧下で揮発性物質を除去して白色

粉末状の重合体を得た。前記重合体を少量のアセトンに溶解させ、この溶液を気孔0.2 μ mのシリンジフィルタで濾過して微細な粉末およびその他の異物を除去し、澄んだ溶液部分のみを取った後、水を徐々に加えた。この際、生成された白色粉末と溶液部分（アセトンと水との混合溶液）を分離した後、0～5℃の温度で0.1 Torrの減圧下で前記白色粉末を乾燥させ、分別されたシロキサン系樹脂を得た。前記樹脂の合成に使用された、重合される化合物、触媒、水および取得したシロキサン系樹脂の量は下記表2の通りである。

【0157】

【表2】

樹脂	重合される化合物(mmol)			塩酸 (mmol)	脱イオン水 (mmol)	収量 (g)
	環状シロキサン化合物	ケージ状シロキサン化合物	シラン化合物			
	化合物(A)	化合物(C)	テトラメトキシシラン			
(e)	10.799	1.200	5.144	1.598	632.494	6.37

【0158】実施例1-3：環状シロキサン化合物、ケージ状シロキサン化合物、化学式3で示されるシラン化合物および化学式4で示されるシラン化合物を用いたシロキサン系樹脂の合成

前記化学式4で示されるシラン化合物であるメチルトリメトキシシランをさらに使用したことを除いては、実施

例1-2と同一の方法でシロキサン系樹脂を製造した。前記樹脂の合成に使用された、重合される化合物、触媒、水および取得したシロキサン系樹脂の量は下記表3の通りである。

【0159】

【表3】

樹脂	重合される化合物(mmol)				塩酸 (mmol)	脱イオン 水 (mmol)	収量 (g)
	環状 シロキサン化合物	ケージ状 シロキサン化合物	シラン化合物				
	化合物(A)	化合物(C)	テトラメトキシ シラン	メチルトリメトキシ シラン			
(f)	9.598	1.200	5.144	1.197	1.490	496.428	4.76

【0160】実施例1-4：環状シロキサン化合物および化学式3で示されるシラン化合物を用いたシロキサン系樹脂の合成

環状シロキサン化合物を単独で使用したことを除いては、実施例1-2と同一の方法でシロキサン系樹脂を製

造した。前記樹脂の合成に使用された、重合される化合物、触媒、水および取得したシロキサン系樹脂の量は下記表4の通りである。

【0161】

【表4】

樹脂	重合される化合物 (mmol)		塩酸 (mmol)	脱付水 (mmol)	収量 (g)
	環状シロキサン化合物	シラン化合物			
	化合物 (A)	トリメチルシラン			
(g)	6.999	0.667	0.747	248.828	2.39
(h)	6.999	2.571	0.823	274.213	2.46
(i)	6.999	5.999	0.960	319.915	2.53

【0162】実施例1-5：環状シロキサン化合物、化学式3で示されるシラン化合物および化学式4で示されるシラン化合物を用いたシロキサン系樹脂の合成

前記化学式4で示されるシラン化合物としてメチルトリメトキシシランをさらに使用したことを除いては、実施例1-4と同一の方法でシロキサン系樹脂を製造し

た。前記樹脂の合成に使用された、重合される化合物、触媒、水および取得したシロキサン系樹脂の量は下記表5の通りである。

【0163】

【表5】

樹脂	重合される化合物 (mmol)			塩酸 (mmol)	脱付水 (mmol)	収量 (g)
	環状シロキサン化合物 化合物 (A)	シラン化合物				
		トリメチルシラン	ジメチルシロキサン			
(j)	10.789	5.144	1.197	1.538	512.466	5.04

【0164】実施例1-6：ケージ状シロキサン化合物および化学式4で示されるシラン化合物を用いたシロキサン系樹脂の合成

環状シロキサン化合物を、前記化学式4で示されるシラン化合物で置き換えたことを除いては、実施例1-1と同一の方法でシロキサン系樹脂を製造した。それぞれの

樹脂合成に使用された、重合される化合物、触媒、水および得られたシロキサン系樹脂の量は下記表6の通りである。

【0165】

【表6】

樹脂	重合される化合物		塩酸 (mmol)	脱付水 (mmol)	収量 (g)
	ケージ状シロキサン化合物	シラン化合物			
	化合物 (C)	トリメチルシラン			
(k)	1.476 mmol	13.287 mmol	0.00517	172.36	2.03
(l)	1.349 mmol	12.113 mmol	0.00580	183.36	1.95

【0166】試験例：重量平均分子量、分子量分布、Si-OH含有量、Si-OCH₃含有量およびSi-CH₃含有量の測定

〔測定方法〕上述した実施例1で得られたシロキサン系樹脂のそれぞれの重量平均分子量、分子量分布、Si-OH含有量、Si-OCH₃含有量およびSi-CH₃含有量(モル%)を測定した。

【0167】重量平均分子量および分子量分布は、ゲル

$$\text{Si-OH 含有量 (モル\%)} = \frac{\text{Area}(\text{Si-OH})}{[\text{Area}(\text{Si-OH}) + \text{Area}(\text{Si-OCH}_3) + \text{Area}(\text{Si-CH}_3)]} \times 100$$

$$\text{Si-OCH}_3 \text{ 含有量 (モル\%)} = \frac{\text{Area}(\text{Si-OCH}_3)}{[\text{Area}(\text{Si-OH}) + \text{Area}(\text{Si-OCH}_3) + \text{Area}(\text{Si-CH}_3)]} \times 100$$

$$\text{Si-CH}_3 \text{ 含有量 (モル\%)} = \frac{\text{Area}(\text{Si-CH}_3)}{[\text{Area}(\text{Si-OH}) + \text{Area}(\text{Si-OCH}_3) + \text{Area}(\text{Si-CH}_3)]} \times 100$$

【0170】質量損失は、熱重量分析器 (TA instruments Co.) を用いて測定した。これらの結果を表7に示す。

浸透クロマトグラフィ (Waters社) で分析した。

【0168】Si-OH含有量、Si-OCH₃含有量およびSi-CH₃含有量は、核磁気共鳴分析器 (Bruker社) での分析値をもとに、以下の計算式を用いてそれぞれの含有量(モル%)を算出した。

【0169】

【数2】

【0171】

【表7】

樹脂	重量平均 分子量	分子量 分布	Si-OH (モル%)	Si-OC ₂ H ₅ (モル%)	Si-CH ₃ (モル%)	質量損失 (質量%)
(a)	63418	6.13	26.3	0.7	73.0	4.5
(b)	66614	8.59	37.6	0.6	61.8	4.1
(c)	89860	8.34	39.7	0.8	59.5	3.8
(d)	67145	7.86	28.6	1.7	69.7	3.7
(e)	60452	8.70	17.2	0.8	82.0	未測定
(f)	54213	7.86	21.6	2.0	76.4	未測定
(g)	29316	7.85	35.1	1.3	63.6	未測定
(h)	26778	7.46	37.1	1.5	61.4	未測定
(i)	19904	6.30	27.1	1.5	71.4	未測定
(j)	23654	6.53	28.3	1.9	69.8	未測定
(k)	6878	6.15	12.9	0.9	86.2	4.2
(l)	6904	5.70	30.6	1.4	68.0	4.6

【0172】実施例2：本発明のシロキサン系樹脂を用いた樹脂膜の製造

実施例1で得られたそれぞれのシロキサン系樹脂に、選択的に気孔形成物質であるヘプタキス(2,3,6-トリ-*O*-メチル)- β -シクロデキストリンを、下記表8に記載の質量比で混合し、固形分濃度が25質量%となるようにメチルイソブチルケトンまたはプロピレングリコールメチルエーテルアセテートに溶かし溶液を得た。該溶液を3000rpmで30秒間シリコンウェーハ上にスピンコーティングした。前記コーティングされた基板を、窒素雰囲気中、ホットプレート上で100℃(樹脂e、f、g、h、i、j)または150℃(樹脂a、b、c、d、k、l)で1分、250℃で1分間順次ソフトベーキングを行って有機溶剤を十分除去した。次に、真空雰囲気中で昇温速度を3℃/minとして400℃(樹脂a、b、c、d、k、l)または420℃(樹脂e、f、g、h、i、j)まで昇温させた後、その温度で1時間焼成して本発明のシロキサン系樹脂からなる樹脂膜を有する試片を製作した。

【0173】試験例：樹脂膜の厚さ、屈折率および誘電率の測定

実施例2で得られた試片のそれぞれに対して、プリズムカブラー、楕円偏光計、プロファイラーを用いて基板上に形成された膜の厚さを測定し、その結果を下記表8に

$$k_{\text{試片}} = 3.9 \times t_{\text{試片}} / t_{\text{換算厚さ}} \quad (2)$$

【0180】このように測定された誘電率を下記表8に示した。

まとめた。

【0174】さらに、前記樹脂膜の誘電率を、HgCVメーター(SSM 490i CVsystem, 固相測定)を用いて、約1MHzの周波数でゲート電圧-220V~220Vの範囲内で測定した。

【0175】誘電率を測定するためには、予め薄膜の厚さと誘電率とがわかっている基準物質(例：熱酸化シリコンオキシド)がコーティングされた試片に対して、静電容量を測定し、下記数式(1)を用いてHg電極と前記試片との接触面積を求めて基準値とする。

【0176】

【数3】

$$A = C \times t / k \quad (1)$$

【0177】数式1中、AはHgと試片の接触面積、Cは測定された静電容量、tは膜厚、および、kは基準物質の誘電率(熱酸化シリコンオキシドの場合には3.9である。)である。

【0178】C-V測定の際、試片の静電容量と前記基準値に基づいた膜厚(以下、「換算厚さ」という)が測定されるので、この換算厚さと前述で測定した試片の膜厚を下記数式(2)に代入して試片の誘電率を計算した。

【0179】

【数4】

【0181】

【表8】

樹脂	樹脂溶液	樹脂:気孔形成物質 (質量比)	溶媒	アリスルアテ		楕円偏光計		アロマイター	誘電率
				厚さ (Å)	屈折率	厚さ (Å)	屈折率	厚さ (Å)	
(a)	(a)	100:0	メタ イソチオナート	8168	1.433	未測定	未測定	7751	2.26
(b)	(b)		//	8676	1.426	8700	1.426	8246	2.34
(c)	(c)		//	8050	1.435	未測定	未測定	7681	2.31
(d)	(d)		//	8585	1.427	未測定	未測定	8412	2.42
(e)	(e)		プロピレングリコ ルメチルエーテルアセ テート	12190	1.4263	12230	1.430	11958	2.42
	(e-1)	70:30	//	10606	1.3463	10651	1.345	10521	2.29
	(f)	100:0	//	9164	1.4364	9224	1.433	9095	2.47
(f)	(f-1)	70:30	//	9806	1.3465	9901	1.340	9767	2.27
	(g)	100:0	//	10032	1.4333	10125	1.431	9931	2.49
(g)	(g-1)	90:10	//	9874	1.3921	9855	1.388	9536	2.35
	(g-2)	50:50	//	10282	1.3109	10230	1.315	10103	1.67
	(h)	100:0	//	9428	1.4339	9589	1.433	9321	2.64
(h)	(h-1)	90:10	//	9344	1.3966	9252	1.395	9341	2.41
	(h-2)	70:30	//	9425	1.3510	9411	1.321	9420	2.17
	(i)	100:0	//	9208	1.4312	9380	1.432	9100	2.65
	(i-1)	90:10	//	9099	1.3964	9112	1.384	9056	2.49
	(i-2)	70:30	//	9781	1.3435	9653	1.311	9653	2.26
	(i-3)	50:50	//	10738	1.3125	10023	1.309	10582	1.51
	(j)	100:0	//	8518	1.4414	8574	1.441	8514	2.51
(j)	(j-1)	70:30	//	8432	1.3356	8534	1.330	8234	2.31
(k)	(k)	100:0	メタ イソチオナート	7335	1.420	7367	1.422	6584	2.30
(l)	(l)	100:0	メタ イソチオナート	7535	1.424	7644	1.423	7055	2.34

【0182】試験例：樹脂膜の機械的特性の測定

(1) 硬度および弾性率の測定

実施例2で製造された樹脂膜の硬度および弾性率は、M T S社のナノインデントーIIを用いて定量的に分析された。実施例2で製造された各試片に対して信頼性のあるデータを収集するために、6ヵ所で圧入し、圧入の開始後、圧入深さが薄膜全厚の10%となった時の薄膜の硬度および弾性率の平均値を取り、これを下記表9に示した。この際、薄膜の厚さはアリズムカブラーを用いて測定された。

【0183】

【表9】

樹脂溶液	機械的特性	
	硬度(GPa)	弾性率(GPa)
(e)	0.85	4.93
(e-1)	0.38	2.87
(f)	0.89	5.57
(f-1)	0.37	2.79
(g)	1.00	6.16
(g-1)	0.72	4.56
(g-2)	0.34	2.74
(h)	1.06	6.36
(h-1)	0.83	4.70
(h-2)	0.54	3.78
(i)	1.04	6.82
(i-1)	0.82	5.07
(i-2)	0.48	3.52
(i-3)	0.38	2.90
(j)	1.06	6.72
(j-1)	0.46	3.29

樹脂:気孔形成物質 ¹⁾ (質量比)	亀裂の生じない厚さ (μm)
100:0	1.7
70:30	1.5

1) 樹脂(i): ヘプタキス(2,3,6-トリ-0-メチル)-β-シクロデキストリン

【0184】(2) 薄膜の亀裂が生じない厚さの測定

実施例1で製造されたシロキサン系樹脂(i)、または、当該樹脂と気孔形成物質であるヘプタキス(2,3,6-トリ-0-メチル)-β-シクロデキストリンとを7:3の質量比で混合した混合物を、プロピレングリコールメチルエーテルアセテートに固形分がそれぞれ25、27、29、31、33、35質量%となるように溶解して樹脂組成物を製造し、この組成物を3000rpmで30秒間シリコンウェーハ上にスピニングした。前記樹脂組成物がコーティングされた基板を窒素雰囲気ホットプレート上で、100℃で1分、250℃で1分、順次加熱して有機溶剤を十分除去した。次に、真空雰囲気中で昇温速度を3℃/minとして420℃まで昇温させた後、420℃で1時間焼成して試片を製作した。製作した薄膜の状態を光学顕微鏡で観察して、亀裂の生じない厚さを測定した。その結果を下記表10に示した。

【0185】

【表10】

【0186】試験例：樹脂膜の熱安定性の測定

実施例1で製造されたシロキサン系樹脂(i)、または、当該樹脂と気孔形成物質であるヘプタキス(2,3,6-トリ-0-メチル)- β -シクロデキストリンとを50:50の質量比で混ぜた混合物を、プロピレングリコールメチルエーテルアセートに固形分の濃度が25質量%となるように溶解した後、この溶液を3000rpmで30秒間シリコンウェーハ上にスピンコーティングした。前記樹脂組成物がコーティングされた基板を窒素雰囲気ホットプレート上において、100℃で1分、250℃で1分、順次加熱して有機溶剤を十分除去

した。次に、真空雰囲気中で昇温速度を3℃/minとして420℃まで昇温させた後、420℃で1時間焼成して試片を製作した。製作した薄膜の厚さおよび屈折率をプリズムカブラーで測定し、さらに3℃/minの昇温速度で420℃まで昇温させた後、420℃で1時間焼成する過程をさらに2回繰返し行った後、同一薄膜の屈折率および厚さを再測定して、熱処理による厚さおよび屈折率の変化率を求めた。その結果を下記表11にまとめた。

【0187】

【表11】

樹脂:気孔形成物質 ¹⁾ (質量比)	厚さ(A)		屈折率(B.I.)	
	平均	変化率(%) ²⁾	平均	変化率(%) ²⁾
100:0	9732	0.21	1.437	0.07
50:50	13714	1.65	1.332	0.19

1)樹脂(I):ヘプタキス(2,3,6-トリ-0-メチル)- β -シクロデキストリン

2)厚さ変化率(%)=[(1回焼成以後の厚さ-3回焼成以後の厚さ)+1回焼成以後の厚さ]×100

3)屈折率変化率(%)=[(1回焼成以後の屈折率-3回焼成以後の屈折率)+1回焼成以後の屈折率]×100

【0188】

【発明の効果】以上述べたように、本発明のシロキサン系樹脂を用いると、機械的物性、熱安定性、および亀裂

に対する抵抗性に優れた低誘電率の半導体層間絶縁膜を容易に形成することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 鄭 鉉 潭

大韓民國京畿道水原市八達區網浦洞 エバ
ーグリーン碧山アパート111棟802号

(72)発明者 金 貞 衡

大韓民國大田市儒城區道龍洞 共同管理ア
パート6棟202号

(72)発明者 馬 相 國

大韓民國ソウル特別市永登浦區汝矣島洞
廣場アパート10棟905号

(72)発明者 羅 恩 珠

大韓民國大田市中區太平洞 プルンメーア
パート108棟1602号

(72)発明者 ▲黄▼ 日 宣

大韓民國大田市中區柳川2洞182-2番地